

⑤1

Int. Cl.:

C 01 b, 2/16

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.:

12 i, 2/16

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 1667 573

Aktenzeichen: P 16 67 573.3 (K 63075)

Anmeldetag: 10. August 1967

Offenlegungstag: 1. Juli 1971

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Gases durch Spaltung eines Gemisches aus gasförmigen und/oder flüssigen Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder:

Heinrich Koppers GmbH, 4300 Essen

Vertreter: —

⑦2

Als Erfinder benannt:

Staege, Hermann, 4300 Essen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 9. 2. 1970

DT 1667573

1667573

Essen, 18. Juli 1967  
N 4210/8g Dr. Ha/FN

Heinrich Koppers Gesellschaft mit beschränkter Haftung,  
Essen, Moltkestrasse 29

---

Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Gases durch Spaltung eines Gemisches aus gasförmigen und/oder flüssigen Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Gases durch Spaltung eines Gemisches aus gasförmigen und/oder flüssigen Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf in unter erhöhtem Druck stehenden, mit einem geeigneten Katalysator, vorzugsweise Nickelkatalysator, gefüllten und bei erhöhter Temperatur betriebenen Spaltrohren.

Die Erzeugung von wasserstoffreichen Gasen durch katalytische Spaltung von gasförmigen und/oder flüssigen Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Erdgas oder leichter siedende Erdölfraktionen, in Gegenwart von Wasserdampf ist bereits bekannt und hat in neuerer Zeit zunehmend an Bedeutung gewonnen. Dies trifft insbesondere dann zu, wenn es sich um die Erzeugung großer Mengen eines wasserstoffreichen Gases handelt, welches nach entsprechender Reinigung und Konvertierung als Ausgangsmaterial für chemische Reaktionen im großtechnischen Maßstab dient, wie z.B. die Ammoniaksynthese oder die Hydrierung von organischen Verbindungen.

109827/1134

Wegen der günstigen Preisentwicklung für Erdölprodukte und Erdgas hat in vielen Fällen die Wasserstofferzeugung durch katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen sogar die Wasserstofferzeugung nach anderen Verfahren, wie z.B. durch Elektrolyse von Wasser, an Bedeutung übertroffen.

Die katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf zum Zwecke der Erzeugung eines wasserstoffreichen Gases wird dabei im allgemeinen in mit einem geeigneten Spaltpkatalysator, vorzugsweise Nickelkatalysator, gefüllten Spaltrohren vorgenommen. Die Spaltrohre sind dabei innerhalb eines Reaktors, sogen. Röhrenofen, angeordnet und werden durch außerhalb der Spaltrohre, aber innerhalb des Reaktors angeordnete Brenner mit direkter Flamme beheizt. Es ist dabei auch bereits bekannt, die Reaktionen innerhalb der Spaltrohre unter erhöhtem Druck ablaufen zu lassen, während die äußere Beheizung der Spaltrohre innerhalb des Reaktors bei Normaldruck vorgenommen wird. Wegen der sich dabei einstellenden Druckdifferenz zwischen der äußeren und der inneren Wand der Spaltrohre und wegen der starken und ungleichmäßigen Temperaturbeanspruchung, die durch die Beheizung der Spaltrohre mit direkter Flamme auftritt, ist es erforderlich, die Spaltrohre relativ dickwandig herzustellen.

In den meisten Fällen wird der durch katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen erzeugte Wasserstoff jedoch an den Verbrauchsstellen unter erhöhtem Druck benötigt, da die meisten

chemischen Reaktionen dieser Art nur unter erhöhtem Druck im befriedigenden Umfange ablaufen. So liegt z.B. der Betriebsdruck bei der Ammoniaksynthese je nach Verfahren etwa zwischen 200 und 500 Atmosphären. Das erzeugte Wasserstoffgas muß daher vor seiner Weiterverarbeitung auf diesen Betriebsdruck verdichtet werden. Um die hierfür erforderliche Energie möglichst klein zu halten, ist es deshalb durchaus erstrebenswert, die Wasserstofferzeugung bereits bei möglichst hohem Druck vorzunehmen. So sind z.B. für die Verdichtung von  $100 \text{ Nm}^3$  Wasserstoff von atmosphärischem Druck auf einen Druck von 450 Atmosphären etwa 28 - 30 kW/h erforderlich. Bei einer Verdichtung von  $100 \text{ Nm}^3$  Wasserstoff von 30 auf 450 Atmosphären sind dagegen nur 13 - 15 kW/h notwendig. Auf Grund der weiter oben geschilderten Schwierigkeiten sind jedoch einer Drucksteigerung bei der Erzeugung eines wasserstoffreichen Gases durch katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen unter Anwendung der bisher bekannten Arbeitsweise gewisse Grenzen gesetzt. Werden nämlich die Spaltrohre mit zu hohem Überdruck betrieben, so beanspruchen die Mehrkosten, die für derartige druck- und temperaturfeste Spaltrohre aufgewandt werden müssen, einen höheren Betrag, als er durch die dadurch bedingte Verringerung der Verdichtungsenergie eingespart werden kann.

Die vorliegende Erfindung hat sich nun zum Ziel gesetzt, die vorstehend geschilderten Schwierigkeiten zu überwinden und die Kosten für die Erzeugung eines wasserstoffreichen Gases durch katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen zu senken, und zwar

- a) durch geringere Anlagekosten
- b) durch günstigere Betriebszahlen

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Gases durch Spaltung eines Gemisches aus gasförmigen und/oder flüssigen Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf in unter erhöhtem Druck stehenden, mit einem geeigneten Katalysator, vorzugsweise Nickelkatalysator, gefüllten und bei erhöhter Temperatur betriebenen Spaltrohren ist dabei dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Beheizung der Spaltrohre durch Rauchgas erfolgt, das ebenfalls unter erhöhtem Druck steht und das außerhalb des die Spaltrohre beherbergenden Reaktors durch Verbrennung einer Teilmenge der Ausgangskohlenwasserstoffe unter erhöhtem Druck erzeugt wird, und daß das aus dem Reaktor austretende Rauchgas in an sich bekannter Weise in einer Gasturbine entspannt wird, wobei die dabei gewonnene Energie zur Verdichtung der im Verfahren (Rauchgaserzeugung und Sekundärreaktor) benötigten Luft herangezogen wird.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren dabei in der Weise durchgeführt werden, daß der Druck des für die äußere Beheizung der Spaltrohre verwendeten Rauchgases etwa gleich dem Druck ist, der im Innern der Spaltrohre herrscht.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Verfahren dadurch variiert werden, daß zur Rauchgaserzeugung an Stelle einer Teilmenge der



Ausgangskohlenwasserstoffe ein beliebiger anderer Brennstoff unter Druck verbrannt wird.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird also an Stelle der äußeren Beheizung der Spaltrohre durch eine direkte Flamme eine äußere Beheizung durch unter Druck stehendes Rauchgas vorgenommen, das außerhalb des die Spaltrohre beherbergenden Reaktors erzeugt wird. Durch diese Maßnahme wird sowohl die Druckdifferenz zwischen der Außen- und der Innenwand der Spaltrohre herabgesetzt, als auch die Temperaturbeanspruchung der Spaltrohre verkleinert. Deshalb können beim erfindungsgemäßen Verfahren wesentlich dünnwandigere Spaltrohre verwendet werden, als sie bisher üblich waren. Außerdem sind an die Temperatur- bzw. Temperaturwechselbeständigkeit der Spaltrohre keine so hohen Anforderungen zu stellen wie bisher. Das wirkt sich natürlich beides kostensenkend bei der Herstellung der Spaltrohre aus. Hinzu kommt noch, daß man wegen der geringeren Druckdifferenz zwischen der Außen- und der Innenwand der Spaltrohre den Betriebsdruck derselben noch weiter steigern kann, so daß es möglich erscheint, bei der Spaltung bis auf einen Druck von etwa 90 Atmosphären heraufzugehen. Das bewirkt neben der Einsparung von Verdichtungsenergie eine beträchtliche Verkleinerung der gesamten Spaltapparatur. Diese beiden Faktoren wirken sich ebenfalls kostensenkend aus. Da die aus dem Reaktor austretenden Rauchgase außerdem in einer Gasturbine entspannt werden, gelingt es, zusätzliche Energie zu erzeugen, die für die Verdichtung der für die Rauchgaserzeugung benötigten Luft herangezogen wird.

109827/1134

Die Verwendung von Gasturbinen zur Entspannung von hochverdichteten Gasen ist zwar an sich bekannt. Bisher wurde jedoch diese Arbeitsweise nur zur Entspannung des im Gasgenerator erzeugten Spaltgases herangezogen, wie sich beispielsweise aus den britischen Patentschriften 622 048 und 680 159 ergibt. Die Entspannung der Rauchgase mit Hilfe einer Gasturbine dürfte dagegen ebenso neu sein, wie es bisher nicht vorgeschlagen wurde, die Rauchgase unter erhöhtem Druck zur Beheizung der Spaltrohre zu verwenden. Durch die Verwendung der Gasturbine wird die Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens ganz erheblich verbessert. Dabei kann die Gasturbine entweder direkt mit einem Turboverdichter gekoppelt werden, oder es ist auch möglich, die Gasturbine mit einem Generator zum Erzeugen von elektrischer Energie zu verbinden. Die erzeugte elektrische Energie kann dann zum Antrieb eines Verdichters beliebiger Bauart, z.B. Kolben- oder Turboverdichter, verwendet werden.

In Fig. 1 und Fig. 2 ist eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Fig. 1 zeigt dabei einen Längsschnitt und Fig. 2 eine Draufsicht im Schnitt.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung besteht dabei aus einem druckfesten zylindrischen Reaktor 1, der mit einem abnehmbaren Deckel 3, einer außenliegenden Druckbrennkammer 2, einem Abzugsstutzen 4 für den Rauchgasabzug, einem zentral angeordneten Abzugsrohr 5 für den Spaltgasabzug sowie in der Draufsicht

gesehen ringförmigen Spaltrohren 6, die mit dem Abzugsrohr 5 verbunden sind und dieses konzentrisch umgeben, versehen ist. Das Abzugsrohr 5 und die Spaltrohre 6 treten dabei durch den Deckel 3 hindurch und sind mit diesem fest verbunden, so daß sie in den geschlossenen Reaktor hineinragen. Sie können also aus dem Reaktor herausgezogen werden, wenn der Deckel 3, der natürlich normalerweise mit dem Reaktor druckdicht verbunden ist, abgehoben wird. Durch diese Anordnung können sich die Spaltrohre und das Abzugsrohr 5 bei thermischer Beanspruchung nach unten ausdehnen. Das Kohlenwasserstoff-Wasserdampf-Gemisch wird dabei den Spaltrohren durch die Leitung 7 und über die Ringleitung 8, mit der die Spaltrohre verbunden sind, zugeführt. Der Stutzen 9 stellt die Verbindung zwischen der Druckbrennkammer 2 und dem Reaktor 1 her. Die in Fig. 1 und 2 dargestellte Anordnung der Druckbrennkammer stellt dabei nur eine mögliche Ausführungsform dar. Die Druckbrennkammer kann auch an einer anderen Stelle außerhalb des Reaktors angeordnet werden. Ebenso kann man an Stelle einer einzigen Druckbrennkammer auch mehrere vorsehen. Im allgemeinen weisen dabei der Reaktor und die Druckbrennkammer eine feuerfeste Auskleidung 10 auf, so daß die Manteltemperaturen des Reaktors in der Größenordnung von etwa  $100^{\circ}\text{C}$  liegen. Es ist daher technisch möglich, den Reaktor 1 mit einem Druck bis zu 100 Atmosphären zu betreiben. Bezugszeichen 11 markiert den Eintritt des Kohlenwasserstoff-Luft-Gemisches in die Druckbrennkammer.



In Fig. 3 ist schließlich ein Verfahrensschema zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Gases unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Vorrichtung dargestellt.

Der Ausgangskohlenwasserstoff wird dabei durch die Leitung 11 in den Prozeß eingeführt und durch die Pumpe 12 in den Wärmeaustauscher 13 gedrückt, wo er im Wärmeaustausch mit entspanntem Rauchgas vorgewärmt wird. Sodann gelangt die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffes über die Leitung 14 in die Entschwefelungseinrichtung 15, während die Teilmenge, die für die Rauchgas-erzeugung vorgesehen ist, durch die Leitung 16 abgezweigt und der Druckbrennkammer 2 zugeführt wird. Die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffes wird indessen nach der Entschwefelung durch die Leitung 17 den Spaltrohren 6 im Reaktor 1 zugeführt. Der für die Spaltung erforderliche Wasserdampf wird durch die Leitung 18 in die Leitung 17 eingespeist. Das in den Spaltrohren erzeugte Spaltgas wird durch das zentral im Reaktor angeordnete Abzugsrohr 5 abgesogen und gelangt durch die Leitung 19 in den Sekundärreaktor 20, in dem durch Partialoxydation mit Luftsauerstoff eine weitere Spaltung der restlichen Kohlenwasserstoffe, insbesondere des Methans, erfolgt. Das so erzeugte wasserstoffreiche Gas wird sodann über die Leitung 21 in den Abhitzeessel 22 abgesogen, von wo es durch die Leitung 23 der weiteren Verwendung zugeführt wird.

Das für das Verfahren benötigte Wasser wird durch die Leitung 24 eingeführt und durch die Pumpe 25 in den Wärmeaustauscher 26 gedrückt, wo es im Wärmeaustausch mit entspanntem Rauchgas vorgewärmt wird. Von da gelangt es über die Leitung 27 in den Abhitzekeessel 22, wo es im Wärmeaustausch mit dem aus dem Sekundärreaktor 20 austretenden Gas verdampft. Der so erzeugte Wasserdampf gelangt über die Leitung 28 in den Wärmeaustauscher 29, wo eine weitere Vorwärmung des Wasserdampfes im Wärmeaustausch mit dem aus dem Reaktor 1 austretenden Rauchgas erfolgt. Über die Leitung 18 wird der Wasserdampf schließlich, wie weiter oben beschrieben, der Spaltung zugeführt.

Das in der Druckbrennkammer 2 durch Verbrennung einer Teilmenge des Ausgangskohlenwasserstoffes mit verdichteter Luft erzeugte Rauchgas gelangt unter Druck über den Stutzen 9 in den Reaktor 1, wo es seine Wärme durch Berührung an die Spaltrohre 6 überträgt. Von da gelangt es über den Abzugsstutzen 4 und die Wärmeaustauscher 29 und 30 zur Gasturbine 31, in der es entspannt wird. Von hier wird es nach Passieren der Wärmeaustauscher 13 und 26 über die Leitung 32 zum Abgaskamin geleitet.

Die Gasturbine 31 ist im vorliegenden Falle mit dem Turboverdichter 33 gekoppelt, in den die benötigte Luft durch die Leitung 34 eingeleitet wird. Die verdichtete Luft gelangt über die Leitung 35 zur Druckbrennkammer 2. Eine Teilmenge davon wird durch die Leitung 36 abgezwiegt und gelangt über den Wärmeaustauscher 30 und die Leitung 37 in den Sekundärreaktor 20.

Der durch die Erfindung erzielte technische Fortschritt wird am besten durch einen Kostenvergleich bewiesen.

Für eine Anlage zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Gases (Rohsynthesegases) in einer Menge, die für die Herstellung von 200 tato  $\text{NH}_3$  ausreicht, ergeben sich folgende Kosten:

|                             | bisherige Bauart<br>mit durch Brenner<br>beheizten Spalt-<br>rohren | Bauart gemäß<br>der vorliegenden<br>Erfindung |
|-----------------------------|---|---|
| Lieferung der Einrichtungen | ca. DM 5 200 000,--   | DM 4 100 000,--                               |
| Montage                     | " " 1 000 000,--  | " 800 000,--                                  |
| Bauarbeiten                 | " " 800 000,--  | " 700 000,--                                  |
| Summe:                      | ca. DM 7 000 000,--<br>=====  | DM 5 600 000,--<br>=====                      |

Bei Anwendung der vorliegenden Erfindung treten also bei Errichtung der Anlage ca. DM 1 400 000,-- weniger an Kosten auf.

Beim Betrieb der beiden Anlagen ergeben sich folgende Betriebszahlen, wobei in beiden Fällen davon ausgegangen wird, daß das erzeugte wasserstoffreiche Gas (Rohsynthesegas) mit einem Druck von etwa 25 Atmosphären für die Weiterverarbeitung zur Verfügung steht:

|   | bisherige Bauart<br>mit durch Brenner<br>beheizten Spalt-<br>rohren | Bauart gemäß<br>der vorliegenden<br>Erfindung |
|---|---|---|
| Kohlenwasserstoffver-<br>brauch insgesamt | 162 t/Tag   | 164,5 t/Tag                                   |
| Stromverbrauch                            | 37 500 kWh/Tag  | 1 200 kWh/Tag                                 |

Es ergibt sich also, daß das erfindungsgemäße Verfahren zwar einen etwas höheren Kohlenwasserstoffverbrauch aufweist. Dieser Mehrverbrauch an Kohlenwasserstoffen wird aber durch eine ganz beträchtliche Einsparung an elektrischer Energie mehr als wett gemacht, so daß in summa die Betriebskosten beim erfindungsgemäßen Verfahren günstiger liegen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nicht die Anwendung eines ganz bestimmten Spaltkatalysators oder ganz bestimmter Werte für die Spalttemperatur, den Spaltdruck und das Kohlenwasserstoff-Wasserdampf-Verhältnis. Diese Betriebsdaten sind vielmehr aus dem Stande der Technik bekannt. Durch entsprechende Wahl dieser Betriebsdaten kann das Spaltverfahren jedoch so beeinflußt werden, daß an Stelle eines wasserstoffreichen Gases ein heizwert- bzw. methanreiches Gas erzeugt wird. Die Anwendung der vorliegenden Erfindung erscheint auch in diesem Falle sinnvoll, wenn das erzeugte heizwertreiche Gas unter hohem Druck weiterverarbeitet werden muß.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Erzeugung eines wasserstoffreichen Gases durch Spaltung eines Gemisches aus gasförmigen und/oder flüssigen Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf in unter erhöhtem Druck stehenden, mit einem geeigneten Katalysator, vorzugsweise Nickelkatalysator, gefüllten und bei erhöhter Temperatur betriebenen Spaltrohren, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Beheizung der Spaltrohre durch Rauchgas erfolgt, das ebenfalls unter erhöhtem Druck steht und das außerhalb des die Spaltrohre beherbergenden Reaktors durch Verbrennung einer Teilmenge der Ausgangskohlenwasserstoffe unter erhöhtem Druck erzeugt wird und daß das aus dem Reaktor austretende Rauchgas in an sich bekannter Weise in einer Gasturbine entspannt wird, wobei die dabei gewonnene Energie zur Verdichtung der im Verfahren (Rauchgaserzeugung und Sekundärreaktor) benötigten Luft herangezogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck des für die äußere Beheizung der Spaltrohre verwendeten Rauchgases etwa gleich dem Druck ist, der im Innern der Spaltrohre herrscht.



3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Rauchgaserzeugung an Stelle einer Teilmenge der Ausgangskohlenwasserstoffe ein beliebiger anderer Brennstoff unter Druck verbrannt wird.
4. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 - 3, gekennzeichnet durch einen druckfesten zylindrischen Reaktor (1), der mit einem abnehmbaren Deckel (3), einer außenliegenden Druckbrennkammer (2), einem Abzugsstutzen (4) für den Rauchgasabzug, einem zentral angeordneten Abzugsrohr (5) für den Spaltgasabzug sowie in der Draufsicht gesehen ringförmigen Spaltrohren (6), die mit dem Abzugsrohr (5) verbunden sind und dieses konzentrisch umgeben, versehen ist, wobei das Abzugsrohr (5) und die Spaltrohre (6) durch den Deckel (3) hindurchtreten und mit diesem fest verbunden sind, so daß sie in den geschlossenen Reaktor hineinragen.



Fig. 3

